

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-354827
(P2001-354827A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	4 F 0 7 1
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 2 1 0
C 0 8 F 297/04		C 0 8 F 297/04	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 4 J 0 2 6
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-176495(P2000-176495)

(22) 出願日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 星 進

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山浦 幸夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 杉本 勉

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体組成物及び熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 飲料容器包装やキャップシール等に好適で、低温収縮性、自然収縮性、剛性等に優れ、薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性に優れたブロック共重合体組成物からなる熱収縮性フィルムを提供すること。

【解決手段】 (I) ビニル芳香族炭化水素と共役ジェンとの重量比が65/35~80/20である特定構造のブロック共重合体と、(II) ビニル芳香族炭化水素と共役ジェンとの重量比が80/20を超え、95/5以下である特定構造のブロック共重合体の組成物、及びそれからなる熱収縮性フィルム。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~80/20であるブロック共重合体で、セグメントAがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が85/15~98/2である共重合体、セグメントBがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が20/80~60/40である共重合体からなり、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が20~55重量%で、ピカット軟化温度が50~75℃の範囲であるブロック共重合体と、(II) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が80/20を超え、95/5以下であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体の動的粘弾性の関数 $\tan \delta$ のピークが90~125℃に少なくとも1つ有するブロック共重合体からなり、

(I) と (II) の重量比が10/90~90/10であるブロック共重合体組成物。

【請求項2】 (I) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~80/20であるブロック共重合体で、セグメントAがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が85/15~98/2である共重合体、セグメントBがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が20/80~60/40である共重合体からなり、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が20~55重量%で、ピカット軟化温度が50~75℃の範囲であるブロック共重合体と、(III) スチレン含有量が75~90重量%、アクリル酸n-ブチル含有量が25~10重量%からなるスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体からなり、(I) と (III) の重量比が10/90~90/10であるブロック共重合体組成物。

【請求項3】 (I) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~80/20であるブロック共重合体で、セグメントAがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が85/15~98/2である共重合体、セグメントBがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が20/80~60/40である共重合体からなり、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が20~55重量%で、ピカット軟化温度が50~75℃の範囲であるブロック共重合体と、(II) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラスト

マー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が80/20を超え、95/5以下であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体の動的粘弾性の関数 $\tan \delta$ のピークが90~125℃に少なくとも1つ有するブロック共重合体と、(II) スチレン含有量が75~90重量%、アクリル酸n-ブチル含有量が25~10重量%からなるスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体からなり、(I) と (II) と (III) の重量比は、合計量を100重量%として、(I) を10~80重量%、(II) を10~80重量%、(III) を5~50重量%の範囲からなるブロック共重合体組成物。

【請求項4】 請求項1~3記載のブロック共重合体組成物を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が10~60%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm²である熱収縮性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。とりわけビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂を用いた熱収縮性フィルムは、従来使用されている塩化ビニル樹脂の残留モノマーや可塑剤の残留及び焼却時の塩化水素の発生の問題もないため、食品包装やキャップシール、ラベル等に利用されている。熱収縮性フィルムに必要な特性として自然収縮性、低温収縮性、透明性、機械強度、包装機械適性等の要求がある。これまで、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るため種々の検討がなされてきた。

【0003】例えば特開昭57-34921号公報には熱収縮性を改良するため、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を融点範囲内で余熱した後、延伸して熱収縮フィルムの製造方法が、特開昭58-108112号公報には収縮特性を改良するため、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の2軸延伸フィルムに特定の配向緩和応力を保持させたスチレン系樹脂収縮フィルムが、特開昭59-221348号公報には機械特性、光学特性、延伸特性及び耐クラック特性等に優れた組成物を得るため、脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体含有量が5~80重量%で、ピカット軟化点が90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックから

なる共重合体との組成物が、特開昭60-224520号公報には収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体のセグメントに特定のT_gを有する熱収縮性フィルムが、特開昭60-224522号公報には収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、特定構造のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体の組成物からなる熱収縮性フィルムが、特開昭61-25819号公報には低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れた収縮フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素含有量が95～20重量%で、ピカット軟化点が90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物を延伸した低温収縮性フィルムが、特開平4-52129号公報には室温での自然収縮性を改良するため、スチレン系炭化水素と共役ジエン炭化水素からなるブロック共重合体とスチレン系炭化水素を含有した特定T_gのランダム共重合体の組成物からなるポリスチレン系熱収縮フィルムが、特開平5-104630号公報にはフィルムの経時安定性と耐衝撃性に優れた透明性熱収縮性フィルムを得るため、ピカット軟化点が105℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物で、特定の熱収縮力を特徴とする熱収縮性硬質フィルムが、特開平6-220278号公報には透明性、剛性及び低温面衝撃性をバランスさせた組成物を得るため、特定構造と分子量分布を有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体とビニル芳香族炭化水素-(メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂との組成物が、特開平7-216187号公報には透明性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得るため、特定構造のビニル芳香族炭化水素ブロックビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体ブロックを有するブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体を含有する透明高強度樹脂組成物が記載されている。しかしながら、これらのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体又は該ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体の組成物は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性のバランス十分ではなく、これらの文献にはそれらを改良する方法に関して開示されておらず、依然として市場での問題点が指摘されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱収縮性フィルム用途において、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れたブロック共重合体組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決する手段】即ち、本発明は、

① (I) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～80/20であるブロック共重合体で、セグメントAがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が85/15～98/2である共重合体、セグメントBがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が20/80～60/40である共重合体からなり、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が20～55重量%で、ピカット軟化温度が50～75℃の範囲であるブロック共重合体と、

【0006】 (II) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が80/20を超え、95/5以下であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体の動的粘弾性の関数 $\tan \delta$ のピークが90～125℃に少なくとも1つ有するブロック共重合体からなり、(I)と(II)の重量比が10/90～90/10であるブロック共重合体組成物、

【0007】 ②上記(I)のブロック共重合体と、(III) スチレン含有量が75～90重量%、アクリル酸n-ブチル含有量が25～10重量%からなるスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体からなり、(I)と(III)の重量比が10/90～90/10であるブロック共重合体組成物、

【0008】 ③上記(I)のブロック共重合体と、上記(II)のブロック共重合体と、上記(III)のスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体からなり、(I)と(II)と(III)の合計量を100重量%として、(I)を10～80重量%、(II)を10～80重量%、(III)を5～50重量%の範囲からなるブロック共重合体組成物、

【0009】 ④上記①～③のブロック共重合体組成物を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が10～60%、延伸方向における引張弾性率が7000～30000Kg/cm²である熱収縮性フィルムに関する。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するブロック共重合体(I)のプラスチック性重合体セグメントAは少なくとも1個、好ましくは2個以上のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～80/20、好ましくは67/33～77/23である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が65/35未満の場合には剛性が劣り、80/20を超えると耐衝撃

性が低下するため好ましくない。ブロック共重合体

(I)のプラスチック性重合体セグメントAはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体から構成され、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が85/15~98/2、好ましくは88/12~95/5である。プラスチック性重合体セグメントAのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が85/15未満では成形品の剛性、温水融着性が低下し、98/2を超えると低温収縮性に劣るため好ましくない。

【0011】ブロック共重合体(I)のエラストマー性重合体セグメントBはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体で構成され、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比は20/80~60/40、好ましくは30/70~55/45である。エラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が20/80未満では自然収縮性に劣り、逆に60/40を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。ブロック共重合体(I)のブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は20~55重量%、好ましくは25~50重量%である。ブロック率が10重量%未満では成形品の剛性が低下し、60重量%を超えると低温収縮性に劣るため好ましくない。

【0012】ブロック共重合体(I)のビカット軟化温度は50~75℃、好ましくは55~70℃の範囲である。ビカット軟化温度が50℃未満では温水融着性に劣り、75℃を超えると低温収縮性に劣るため好ましくない。ブロック共重合体(I)のブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率の測定は、ブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキシドにより酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci., 1, 429 (1946)に記載の方法)により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分(但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている)を用いて、次の式から求めた値を云う。ブロック率(重量%) = (ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量/ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量) × 100

【0013】本発明で使用するブロック共重合体(I)のプラスチック性重合体セグメントAは少なくとも1個、好ましくは2個以上のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が80/20を超え、95/5以下、好ましくは83/17~92/7である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が80/20以下の場合には剛性が劣*

り、95/5を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

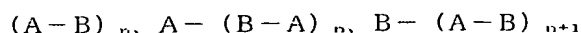
【0014】ブロック共重合体(II)の動的粘弾性の関数tan δのピーク温度は90~125℃の範囲、好ましくは95~120℃の範囲に少なくとも1つのtan δピークが必要である。tan δのピーク温度が90℃未満では温水融着性が低下し、125℃を超えると自然収縮性が悪化するため好ましくない。

【0015】動的粘弾性の関数tan δはDMA983(DUPONT社製)で測定した値であり、ピークを示す温度とはtan δの値の温度に対する変化量の第1次微分値が零となる温度を云う。このtan δのピーク温度はプラスチック性重合体セグメントAとエラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、ブロック共重合体の分子量等によって調整される。

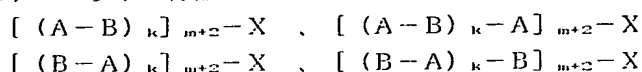
【0016】本発明に使用するブロック共重合体(I)及び(II)のプラスチック性重合体セグメントAとエラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、テーパー(漸減)状に分布していてもよい。また、該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分が複数個共存してもよい。該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロールすることができる。具体的な方法としては、(イ)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する。及び/又は(ロ)極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。

【0017】極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体部分の共役ジエン重合体のマイクロ構造は、極性化合物等を所定量添加することによって調整することができる。

【0018】本発明で使用するブロック共重合体(I)及び(II)のポリマー構造は一般式、



(上式において、nは1以上の整数、一般的には1~5である。)で表される線状ブロック共重合体、或いは一般式、



【0019】(上式において、Aはプラスチック性重合体セグメント、Bはエラストマー性重合体セグメント、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1, 3ビス

(N, N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、エポキシ化大豆油等のカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。k及びmは1～5の整数である。)で表されるラジアルブロック共重合体、或いはこれらのブロック共重合体の任意のポリマー構造の混合物が使用できる。

【0020】これらのブロック共重合体の分子量は、重合に使用する触媒量により任意に調整できるが成形加工性の点から、メルトフローインデックス(JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg)が0.1～50g/10min、好ましくは1～20g/10minである。本発明で使用するブロック共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得られる。

【0021】本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1, 1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチルー1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0022】炭化水素溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0023】有機リチウム化合物は、分子中に一個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物である。これらの具体例としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0024】本発明で使用するブロック共重合体を製造する際の重合温度は一般的に-10℃～150℃、好ましくは40℃～120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は10時間以内であり、特に好適には0.5～5時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

【0025】本発明における組成物がブロック共重合体(I)と(II)からなる場合、それらの重量比は10/90～90/10、好ましくは20/80～80/20である。ブロック共重合体(I)と(II)の重量比が本発明の範囲外では、耐衝撃性及び剛性のバランスが低下するため好ましくない。

【0026】本発明に使用するスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体(III)中のスチレン含有量は75～90重量%、好ましくは80～88重量%である。スチレン含有量が75重量%未満、或いは90重量%を超える場合には、ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体との組成物の透明性が悪化するため好ましくない。スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体(III)の製造方法は、スチレン系樹脂製造の公知の方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等を用いることができる。スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体(III)のメルトフローレート(以後MFRと記す)[JISK-6870に準拠し、G条件(温度200℃、荷重5Kg)で測定]は成形加工の点から0.1～20g/10min、好ましくは1～10g/10minが推奨される。

【0027】本発明における組成物がブロック共重合体(I)とスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体(III)からなる場合、それらの重量比は10/90～90/10、好ましくは20/80～80/20である。ブロック共重合体(I)とスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体(III)の重量比が本発明の範囲外では、耐衝撃性及び剛性のバランスが低下するため好ましくない。

【0028】また、本発明における組成物がブロック共重合体(I)とブロック共重合体(II)とスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体(III)からなる場合の重量比は(I)と(II)と(III)の合計量を100重量%として、(I)を10～80重量%、(II)10～80重量%、(III)を5～50重量%、好ましくは(I)を15～75重量%、(II)15～75重量%、(III)を5～40重量%の範囲である。ブロック共重合体(I)とブロック共重合体(II)

I) とスチレン-アクリル酸 *n*-ブチル共重合体 (I I I) の重量比が本発明の範囲外では、耐衝撃性、剛性及び低温収縮性のバランスが低下するため好ましくない。

【0029】本発明のブロック共重合体組成物には安定剤として2-*t*-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-*t*-アミルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.05~3重量部、更に好ましくは0.1~2重量部添加することによって、ゲル抑制効果を得ることができる。安定剤が0.05重量部未

満ではゲルを抑制する効果がなく、3重量部を超えて添加しても本発明以上のゲル抑制効果に寄与しない。

【0030】本発明のブロック共重合体組成物には*n*-オクタデシル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ビス[(*o*-クロルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 4-ビス(*n*-オクタチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種を(I)と(II)の合計100重量部に対して0.05~3重量部、トリス(*n*-ニルフェニル)フォスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクタチオホスファイト、2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェフィン-6-イル]オキシ]-*N*, *N*-ビス[2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェフィン-6-イル]オキシ]-エチル]-エタンアミン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト等の有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部添加することができる。

【0031】本発明で使用するブロック共重合体組成物には、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加することができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素含有量が10~50重量%のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマーやゴム変性耐衝撃性ポリスチレン、非ゴム変性ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート等であり、これらの重合体を1~95重量%、好ましくは3~90重量%添加することができる。

【0032】好適な添加剤としては、クマロン-インデ

ン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。又各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤等も添加できる。尚、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル等、又紫外線吸収剤としては、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 5-ビス[5'-*t*-ブチルベンゾオキサゾリル(2)]チオフェン等、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物が使用できる。これらは、一般的に0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の範囲で用いられる。

【0033】本発明で使用するブロック共重合体組成物から熱収縮性の1軸又は2軸延伸フィルムを得るには、ブロック共重合体を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に150~250℃、好ましくは170~220℃で押出成形し、得られた未延伸物を実質的に1軸延伸又は2軸延伸する。例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、或いは別々に延伸する。

【0034】本発明においては、延伸温度60~110℃、好ましくは80~100℃で、縦方向及び/又は横方向に延伸倍率1.5~8倍、好ましくは2~6倍に延伸するのが好ましい。延伸温度が60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、110℃を超える場合は収縮特性の良好な物が得難い。延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮包装用として好ましくなく、又8倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なってもよい。

【0035】1軸延伸又は2軸延伸の熱収縮性フィルムは、次いで必要に応じて60~105℃、好ましくは80~95℃で短時間、例えば3~60秒間、好ましくは10~40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。このようにし

て得られた熱収縮性のフィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における65℃の熱収縮率が10～80%、好ましくは15～70%でなければならない。

【0036】延伸方向における熱収縮率が10%未満の場合は収縮特性が悪いため収縮包装工程において該工程を高温かつ均一に調整したり、長時間加熱する必要がある、高温で変色や変質を生じるような様な物品の包装が不可能となったり収縮包装処理能力が低下するため好ましくなく、80%を超えるとフィルムの自然収縮率が大きくなるため好ましくない。尚、本発明において65℃の熱収縮率は低温収縮性の尺度であり、1軸延伸又は2軸延伸フィルムを65℃の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。

【0037】更に、本発明の1軸延伸または2軸延伸フィルムは、延伸方向における引張弾性率が7000～30000Kg/cm²、好ましくは10000～25000Kg/cm²であることが熱収縮包装材として必要である。延伸方向における引張弾性率が7000Kg/cm²未満の場合は収縮包装工程においてヘタリを生じ正常な包装ができず好ましくなく、30000Kg/cm²を超えるとフィルムの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0038】本発明の1軸延伸又は2軸延伸フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために130～300℃、好ましくは150～250℃の温度で数秒から数分、好ましくは1～60秒加熱して熱収縮させることができる。

【0039】本発明の熱収縮性フィルムは少なくとも3層構造を有する多層積層体であっても良い。多層積層体としての使用形態は、例えば特公平3-5306号公報に開示されている形態が具体例として挙げられる。本発明のブロック共重合体組成物は中間層及び両外層に用いても良いが、好ましくは中間層に使用することである。好ましい多層フィルムの形態はブロック共重合体(I)とブロック共重合体(II)の組成物或いはブロック共重合体(I)とスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体(III)の組成物を中間層とし、両外層にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体(内層成分とは異なり、必要に応じてGPPS、HIPSを0.1～20重量%添加しても良い)から形成される。

【0040】多層フィルムの厚さは20～200μm、好ましくは30～100μmで、内層と両表層との厚みの割合は5/95～45/55、好ましくは10/90～35/65である。また、多層フィルムとして自然収縮性、低温収縮性及び剛性を得るための多層フィルム中の好ましいビニル芳香族炭化水素量とスチレン-アクリ

ル酸n-ブチル共重合体の合計量は、多層フィルム全体の合計量を100重量%として、70～95重量%、好ましくは75～92重量%である。

【0041】本発明のブロック共重合体組成物からなる熱収縮性フィルムは、従来の塩化ビニル樹脂系のものに比べ衛生上優れたものであり、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。

【0042】取り分け、本発明の1軸延伸熱収縮性フィルムは低温収縮性、剛性及び自然収縮性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

【0043】尚、本発明の熱収縮性ブロック共重合体フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等を挙げることができる。

【0044】これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。尚、本発明で規定するブロック共重合体組成物を1軸延伸して得た熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における65℃の熱収縮率は10%未満、好ましくは5%以下である。従って、本発明において熱収縮性ラベル様として1軸延伸するとは、延伸方向における65℃の熱収縮率が10～60%で延伸方向と直交する方向の熱収縮率が10%未満になる様に延伸処理を施すことを云う。尚、本発明においてフィルムの厚さは一般的に10～300μm、好ましくは30～100μmの範囲に調整される。

【0045】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。表1にブロック共重合体(I)、表2にブロック共重合体(I I)、表3に実施例、比較例に使用したスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体を示した。ブロック共重合体(I)と(I I)はシクロヘキサン溶媒中n-ブチルリチウムを触媒とし、テトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として、表1に示したスチレン含量(重量%)、プラスチック性重合体セグメントAのスチレン含量(重量%)、エラストマー性重合体セグメントBのスチレン含量(重量%)、ブロック率(重量%)及びビカット軟化温度(°C)を有するブロック共重合体(I)と表2に示したスチレン含量(重量%)、 $\tan \delta$ のピーク温度を有するブロック共重合体(I I)を製造した。

【0046】スチレン含有量はスチレンとブタジエンの添加量で、ブロック率はセグメントAとセグメントBのスチレン含量で、ビカット軟化温度はセグメントAとセグメントBのスチレン含量、量比及びブロック共重合体の分子量で、 $\tan \delta$ のピーク温度はセグメントAとセグメントBのスチレン含量、量比及びブロック共重合体の分子量で調整した。ビカット軟化温度の測定は、厚さ3mmに圧縮成形したものを試験片とし、ASTM D-1525に準じて測定(荷重1Kg、昇温速度した。2°C/min)した。

【0047】ブロック共重合体A-1は次のように製造した。攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン31.5重量部と1,3-ブタジエン3.5重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.08重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75°Cで30分間重合した後、更にスチレン16.8重量部と1,3-ブタジエン23.2重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75°Cで60分間重合した。次にスチレン22.5重量部と1,3-ブタジエン2.5重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75°Cで25分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-tert-アミル-6-[1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-tert-アミルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

【0048】 $\tan \delta$ のピーク温度はDMA983(DUPONT社製)を用い、測定は共振周波数(Resonant)、昇温速度は2°C/minで-100~140°Cの範囲、試料は厚さ約3mm、幅約12.5mmの圧縮成形品を長さ約15mmのアームに取付、Ampl

itude=0.2mmで測定した。また、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体C-1は、攪拌器付き10Lオートクレーブに、スチレンとアクリル酸n-ブチルを表3に示す比率で5kg添加し、同時にエチルベンゼン0.3kgと、MFRを調整するため1,1ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを所定量仕込み、110~150°Cで2~10時間重合後、ベント押出機で未反応スチレン、アクリル酸n-ブチル、エチルベンゼンを回収して製造した。因みに、C-1のMFRは3.0であった。

【0049】

【実施例1~6、比較例1~5】フィルム性能の測定は、表4に示したブロック共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体の種類と量の組成物を40mm押出機を用いて200°Cで厚さ0.25mmのシート状に成形し、その後5倍にテンターで横軸に1軸延伸して厚さ約60μmのフィルムを得た。得られた熱収縮性フィルムのフィルム性能を表4に示した。本発明のブロック共重合体組成物を用いた延伸フィルム性能は引張弾性率で表される剛性、65°C収縮率で表される低温収縮性、自然収縮性、パンクチャー衝撃強度で表される耐衝撃性、温水融着性、Hazeで表される透明性に優れていることが分かる。尚、表4に示したシート、フィルム性能は下記の方法で行った。

【0050】(1)引張弾性率: JIS K-6732に準拠し、延伸方向の値を示した。単位はKg/cm²。

(2)65°C収縮率: 延伸フィルムを65°Cのシリコンオイル中に5分間浸漬し、次式により算出した。熱収縮率(%)=(L-L1)/L×100、L: 収縮前の長さ、L1: 収縮後の長さ。

【0051】(3)自然収縮率: 80°Cで測定した収縮率が40%の延伸フィルムを35°Cで5日間放置し、次式により算出した。自然収縮率(%)=(L2-L3)/L2×100、L2: 放置前の長さ、L3: 放置後の長さ。自然収縮率が小さいほど、自然収縮性は優れる。

(4)パンクチャー衝撃強度: JIS P-8134に準拠、単位はKg・cm。

【0052】(5)温水融着性: 延伸フィルムを直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、70°C温水中に3本俵積みで5分間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。判定基準は◎は全く融着していない、○は僅かに融着しているがすぐ離れる、×は融着してすぐには離れない。

(6)Haze: 延伸前のシート表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。

【0053】

【表1】

	ポリマー構造	スチレン含量 (重量%)	セグメントAのスチレン 含量(重量%)	セグメントBのスチレン 含量(重量%)	ブロック率 (重量%)	ビカット軟化温 度(℃)
A-1	A-B-A	70	90	42	40	64
A-2	B-A-B-A	67	93	53	33	59
A-3	(A-B)4X	77	86	32	26	56
A-4	A-B'-A	72	92	41	39	62
A-5	A-B-A	63	80	5	48	58
A-6	A-B-A	85	100	10	95	86

【0054】

10【表2】

	ポリマー構造	スチレン含量 (重量%)	$\tan \delta$ のピーク 温度(℃)
B-1	A-B-A	90	110
B-2	B-A-B-A	84	96
B-3	A-B-A	75	87
B-4	(A-B)4X	98	129

(注) 表1、2のポリマー構造のAはスチレンとブタジエンの共重合体、Bはスチレンとブタジエンの共重合体、Xは1,3-ビニル-2-ピロリジン-5-イルメチルシクロヘキサンの残基を示した。

【0055】

【表3】

20

	スチレン含量 (重量%)
C-1	82
C-2	88
C-3	98

【0056】

【表4】

*【0057】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体組成物を使用して得られた熱収縮性フィルムは透明で剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び耐衝撃性に優れることから、フィルムの薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性を同時に達成でき、飲料容器包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適に利用できる。

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ブロック共重合体(1)の組成(重量%)	A-1 30	A-2 50	A-3 45	A-4 40	A-1 50	A-1 50	A-5 50	A-6 40	A-1 40	A-1 5	A-1 50
ブロック共重合体(11)の組成(重量%)	B-2 70	B-1 50	B-2 45	B-1 60	-	B-1 50	B-1 50	B-1 60	B-3 60	B-4 95	-
スチレン-アクリル酸ロープチル共重合体の組成(重量%)	-	-	C-1 10	-	C-2 40	-	-	-	-	-	C-3 50
引張強度 (Kg/cm ²)	17100	18300	19600	19100	14800	16400	13200	20800	8700	28600	23700
パンクチャー耐破強度 (Kg/cm)	13	11	9	10	16	14	20以上	6	20以上	2	3
Haze (%)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	4.6
65℃収縮率 (%)	33	28	24	27	15	34	14	8	39	2	2
自然収縮率 (%)	0.11	0.13	0.10	0.16	0.11	0.12	2.30	3.80	0.10	18.0	19.4
熱水融着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

10

20

30

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

// B 2 9 K 9:00

B 2 9 K 9:00

105:02

105:02

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA75 AA85 AF20Y
AF61Y AH04 BB07 BC01
4F210 AA13F AA21F AA47F AE01
AG01 RA03 RC02 RG02 RG04
RG43
4J002 BC07Y BP01W BP01X GG02
4J026 HA05 HA06 HA14 HA15 HA20
HA26 HA32 HA39 HB05 HB06
HB14 HB15 HB20 HB26 HB32
HB39 HE05 HE06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.